

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-268762

(43)Date of publication of application : 28.11.1986

(51)Int.Cl.

C09B 61/00
A23L 1/222
// A23L 1/015

(21)Application number : 60-110167

(71)Applicant : MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD
YASUMA KOUSHINRIYOU KK

(22)Date of filing : 24.05.1985

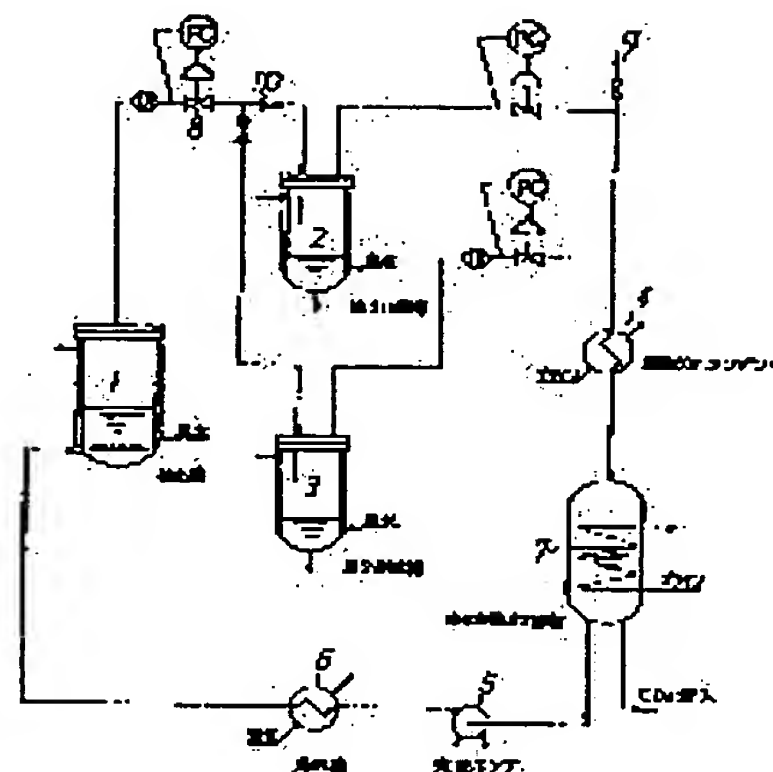
(72)Inventor : AKI TADANORI
YAGINUMA ISAO
MURAKAMI TETSUYA
TASHIRO HISATO

(54) CONCENTRATION OF NATURALLY-OCCURRING DYESTUFF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled dyestuff for food additive use free from offensive odor, by extraction of paprika orange with high-pressure carbon dioxide to eliminate the odoriferous component contained followed by extraction of the residual liquor with ultra-critical carbon dioxide to separate the red dyestuff- contg. residual liquor from extract containing both yellow dyestuff and fatty oil.

CONSTITUTION: Extraction tank 1 is charged with a paprika orange obtained through solvent extraction technique, etc. followed by feeding liquefied high-pressure carbon dioxide pressurized by pump 5 from storage tank 7 to the extraction tank 1, where extraction treatment is carried out to transfer the odoriferous component contained to the high-pressure carbon dioxide phase, said component being then discharged out of the tank 1. The residual liquor is subjected to extraction treatment with ultra-critical carbon dioxide to separate the extract consisting mainly of yellow dyestuff and fatty oil in the second separator tank 3 to obtain, in the tank 1, a red dyestuff-rich residual liquor, thus accomplishing the objective separation and concentration of the naturally- occurring dyestuff.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-268762

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 昭和61年(1986)11月28日
C 09 B 61/00 A-7118-4H
A 23 L 1/222 2104-4B
// A 23 L 1/015 2104-4B 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 天然色素の濃縮方法

⑮ 特 願 昭60-110167

⑯ 出 願 昭60(1985)5月24日

⑰ 発 明 者 安 芸 忠 徳 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑰ 発 明 者 柳 沼 勲 東京都品川区西五反田5丁目23番2号 安間香辛料株式会社内
⑰ 発 明 者 村 上 哲 也 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑰ 発 明 者 田 代 久 登 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑰ 出 願 人 三菱化工機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号
⑰ 出 願 人 安間香辛料株式会社 東京都品川区西五反田5丁目23番2号
⑰ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

天然色素の濃縮方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(イ)および(ロ)の工程を含むことを特徴とする天然植物色素の濃縮方法。

(イ) パプリカオレオレジンを高圧二酸化炭素を用いて抽出処理を行い、臭気成分を抽出する第1工程。

(ロ) 前記第1工程で臭気成分を除去された抽残液を超臨界二酸化炭素を用いて抽出処理し、黄色系色素および油脂を主成分とする抽出液と赤色系色素に富んだ抽残液に分ける第2工程。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野)

本発明は、パプリカオレオレジンから、風味を損なう悪臭成分および残留溶媒を除去する一方、高濃度色素を簡便に製造すると同時にパプリカ風味成分を含む香氣成分を同時に回収する方法に関する。

従来の技術)

従来、天然の原料から香味成分、色素成分などの有効成分をヘキサンなどの有機溶剤を用いて抽出することにより得られる粘稠な液体製品(オレオレジン)が、外国より多種輸入されている。

特にパプリカ(学名: *Capsicum annuum* L.)から得られるオレオレジンには、特有の橙赤色の色調と耐熱安定性を有し、多くの食品に幅広く利用されている。

発明が解決しようとする問題点)

ところが一般にオレオレジンの製造方法は、溶剤抽出により実施されているため、有機溶剤に可溶性物質はすべて抽出されてしまい、有効成分以外の不要成分が含まれ製品純度が上がらないなどのほかに、微量の溶剤残存が避けられず、健康上の問題が懸念されている。

パプリカオレオレジンの場合も、色素成分以外に、香味成分や、種々の不要成分を含有し、特有のタール臭や、ヤニ臭的な不快臭がするために、その利用範囲は狭められ、使用量も制約されるた

め、食品業界から無臭のパプリカオレオレジンの完成が切望されている。

しかし、天然原料からの特定有効成分だけの抽出技術は、世界的にもまだ完成されていないし、オレオレジンから特定有効成分だけを分離する技術も一般的な手法では不可能とみなされる。

その理由は、オレオレジンなどの抽出物に含まれる成分が多岐にわたる上、各成分が極めて近似した物性を持つためである。

最近のクロマト分離技術の進歩により純成分の大量分取手法としての望みはあるが、希釈および溶剤除去が必要であり、高濃度色素を1段で得ることは困難である。

本発明の目的は、パプリカオレオレジンより臭気成分を除去するとともに残存溶媒を含まない色素濃縮物を容易に得ることができ、同時に臭気成分も悪臭成分とパプリカ香気成分に容易に分離採取することが可能な天然色素の濃縮方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段)

よびビオラキサンチン；クルプトキサンチンおよびカプソルビン；クリプトカプシンなどよりなり、パプリカ特有の香気成分は2-メトキシ-アルキルピラジンによる。

また、抽出に使用される高圧二酸化炭素とは、二酸化炭素の臨界温度(31.1℃)と臨界圧力(72.8気圧)近傍の温度、圧力条件にある二酸化炭素のことである。

例えばパプリカオレオレジンを抽出する場合には、圧力50～150気圧、好ましくは80～120気圧、温度20～50℃好ましくは30～40℃である。

更に、高圧二酸化炭素によりパプリカオレオレジンを抽出処理(脱臭処理)する場合には、該高圧二酸化炭素と該オレオレジンとの重量比は、40～100、好ましくは50～80である。

従来考えられる脱臭法は、例えば①水蒸気蒸溜法、②有機溶剤抽出法、③酵素による分解法、④酸またはアルカリ洗浄法、⑤吸着法などであり、これらの脱臭法では、いずれも完全脱臭はできず、

即ち本発明は、下記(イ)および(ロ)の工程を含むことを特徴とする天然色素の濃縮方法を提供するものである。

(イ) パプリカオレオレジンを高圧二酸化炭素を用いて抽出処理を行い、臭気成分を抽出する第1工程。

(ロ) 前記第1工程で臭気成分を除去された抽残液を超臨界二酸化炭素を用いて抽出処理し、黄色系色素および油脂を主成分とする抽出液と赤色系色素に富んだ抽残液に分ける第2工程。

以下、本発明を工程により詳述する。

(イ) 第1工程(脱臭工程)

第1工程では、パプリカオレオレジンを高圧二酸化炭素によって抽出することにより、臭気成分および有機溶剤残溜分を抽出除去し、脱臭製品を得るとともに臭気成分を分取するものである。

ここで、パプリカオレオレジンとは、パプリカ(ナス科の多年生草、学名; *Capsicum annuum* L)の実を溶剤抽出して得られる粘稠な液体製品であり、その主成分はカプサンチン； α -カロチンお

変臭や単なる減臭にとどまる。

しかし、前記した条件でパプリカオレオレジンを高圧二酸化炭素と接触させると該オレオレジン中の香気成分中、悪臭と感じられるタール臭やヤニ臭成分などの不快臭気成分がまず抽出され、抽残液は本来のパプリカ臭を現すようになる。

更に抽出を続けることにより本来のパプリカ臭気成分も抽出され、最終的には僅かに甘美な香りを残すだけになる。

このように、本工程は、パプリカオレオレジンの臭気成分を脱臭する工程であるが、好ましくは例えば高圧二酸化炭素の圧力および温度を一定とした上、処理時間を変えることによりパプリカオレオレジンの臭気成分を不快臭気成分と本来のパプリカ臭気成分とに分取することができる。

この場合、処理時間は、不快臭気成分は4.0～7.0時間、好ましくは5.0～6.0時間程度、パプリカ臭気成分は不快臭気成分を抽出した後、更に1.5～6.5時間、好ましくは4.0～5.0時間程度である。

かかる脱臭工程の合計処理時間は、5.5～13.5時間、好ましくは7.0～11.0時間程度で充分であり、非常に簡単に実施でき、従来法より格段に優れた方法である。

(ロ) 第2工程 (色素濃縮工程)

第1工程で得られたバブ리카オレオレジン抽残液は、実質的に悪臭成分を含まないが、目的とするカプサンチン、クリプトキサンチン、カプソルビンなどの赤色系色素以外に不純物としてカロチン、ビオラキサンチン、ルテナリンなどの黄色系色素、油脂、ワックスなどを含んだ橙赤色をした粘稠液であるが、色価は通常100,000程度と低いものである。

本工程では、第1工程で得られた臭気成分を含まない抽残液を超臨界状態の二酸化炭素を用いて赤色系色素以外の不純成分 (黄色系色素、油脂、ワックスなど) を抽出除去し、赤色系色素を濃縮するものである。

ここで、超臨界二酸化炭素とは、二酸化炭素の臨界温度 (31.1℃) および臨界圧力

(72.8℃) を越えた温度、圧力条件にある二酸化炭素のことであり、バブ리카オレオレジン抽出処理の場合は、圧力150～300気圧、好ましくは200～250気圧、温度31.1～50℃、好ましくは35～40℃である。

この場合、超臨界二酸化炭素により抽残液を抽出処理 (濃縮処理) する場合には、該二酸化炭素と該抽残液との重量比は、希望する濃縮物の色価により適宜決定される。

本工程により得られる赤色系色素の濃縮物 (抽残液) は、赤色系色素に富み、鮮やかな色調を示し、二酸化炭素/バブ리카オレオレジン (抽残液) の重量比が100～150 (処理時間13.5～20時間) の場合、色価で200,000前後、同180～200 (処理時間24～28時間) の場合、色価で300,000程度を示すものが容易に得られる。

一方、抽出液中には、不純物である油脂、ワックスなどのほか、処理時間が20～25時間程度の場合、色価が20,000以上の黄色系色素が回収で

き、この色素も植物色素として利用できる品質を有する。

以下、図面を用い、本発明を更に詳細に説明する。

第1～2図は、本発明の一実施態様であり、天然色素の脱臭/濃縮装置のフローシートである。

かかる脱臭/濃縮装置は、抽出槽1、第1分離槽2、第2分離槽3、コンデンサ4、液炭ポンプ5、過熱器6および液炭貯槽7、減圧弁8、管9、弁10などで構成されている。

まず、第1図について説明すると、溶剤抽出法などで得られたバブ리카オレオレジン抽出槽1に充填された後、該槽は密閉され、所定の温度に加温される。次に液化二酸化炭素は、液炭ポンプ5で昇圧され、過熱器6を通る間に臨界点近傍の高圧二酸化炭素となって抽出槽1へ送られる。

抽出槽1内では、底部から吹き込まれた高圧二酸化炭素とバブ리카オレオレジンとが接触し、臭気成分は高圧二酸化炭素相により抽出され、槽外に出る。かかる二酸化炭素相は、減圧弁8で減圧

され、該二酸化炭素相に溶解していた臭気成分などの抽出物は、第1分離槽2において分離される。

余剰の気体二酸化炭素は、管9を経て外部に放出されるか、またはコンデンサ4で液化後系内に再循環される。

脱臭運転 (第1工程) が完了した時点で、弁10により配管を切り換え、第1分離槽2を切り離し、第2分離槽3をラインに組み入れて色素濃縮運転 (第2工程) に入る。

かかる濃縮運転は、超臨界二酸化炭素の条件まで昇圧し、循環運転を行えばよい。

この際、選択的に黄色系色素、油脂などが抽出される温度、圧力条件を設定することにより、抽出槽1内の赤色系色素の濃度は徐々に上昇し、濃縮された赤色系色素が得られるとともに、第2分離槽3内には黄色系色素、油脂を主成分とし、臭気成分を含まない低色価の抽出液が得られる。

このように、第1図の装置は、分離槽を2基並置し、脱臭工程と濃縮工程とを処理時間によって切り換えるとともに抽出圧力を変えるプロセスで

ある。

これに対し、第2図の装置では、第1分離槽2および第2分離槽3ならびに減圧弁を直列に配置することにより、抽出槽1でまず超臨界二酸化炭素により抽出処理を行い、抽残液中に赤色系色素を濃縮させるとともに、臭気成分ならびに黄色系色素および油脂などの不純物を二酸化炭素相に移行させ、次いで第1分離槽2で減圧された高圧二酸化炭素によって抽出槽1から抽出された抽出液より臭気成分を抽出し、第1分離槽2内に黄色系色素および油脂を主成分とする抽残液を、また第2分離槽3内に臭気成分を抽出液として分離するものである。

なお、第1図の装置では、その工程が高圧二酸化炭素／超臨界二酸化炭素抽出であるのに対し、第2図の装置による工程は超臨界二酸化炭素／高圧二酸化炭素抽出である。この第2図の場合、まず実施される超臨界二酸化炭素抽出は前記第2工程と、また高圧二酸化炭素抽出は前記第1工程とそれぞれ同一の温度、圧力、処理時間となる。

内容積4ℓの抽出槽1に原料のパブリカオレオレジン1kgを入れ、高圧二酸化炭素を7.4kg/hrで循環し抽出処理を行った。このとき第1図の弁10を操作し、第1分離槽2のみに二酸化炭素が流れるようにした。運転条件は、下記の通りである。

	圧力 (気圧)	温度 (℃)
抽出槽1	120	40
第1分離槽2	40	40

一定時間毎に抽出槽、第1分離槽よりサンプリングを行い、重量、色価の測定および官能テストを行った結果を第1表に示す。

原料のパブリカオレオレジンには、色価95,000、ヤニ、タール臭を主成分とする不快臭および苦渋味を有するものであった。

これに対し、第1表から明らかなように抽出処理時間が長くなるほど抽出槽1の残溜物（抽残液）の不快臭は消え、6時間処理したものは実質的に不快臭のないパブリカオレオレジンであった。

また、循環運転を行うと第1分離槽捕集物は、

また、本発明は、パブリカオレオレジンについて説明したが、その他天然色素を有する植物のオレオレジンにも広く適用できることはいうまでもない。更に、本発明は、臭気成分などの不純物を除去するために一般的なオレオレジンの精製にも適用することが可能である。

発明の効果)

以上のように、本発明によれば、悪臭成分や残留溶剤を含まない高湿度天然色素が容易に製造でき、天然色素応用分野を広げることができるとともに、従来品質が悪いとしてパブリカオレオレジンの製造に使用されなかった国産パブリカを利用する道を拓くものである。

実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例

第1図のフローシートに従い、パブリカオレオレジンの脱臭および濃縮処理を行った。

第1工程 (脱臭処理)

本来のパブリカ臭を有するものとなっていた。

更に、赤色系色素成分は、殆ど抽出されず、色素成分の損失も非常に少なかった。

第2工程 (濃縮処理)

第1工程で6時間脱臭した原料のパブリカオレオレジンを引き続き濃縮処理した。なお、弁10を操作し、第2分離槽3のみ二酸化炭素が流れるようにした。運転条件は、下記の通りである。

	圧力 (気圧)	温度 (℃)
抽出槽1	200	40
第2分離槽3	40	40

処理時間を種々変えて運転を行った結果を第2表に示す。

第2表から明らかなように、25時間抽出処理することにより色価として約3倍の不快臭および苦渋味のないパブリカ色素が残留物（抽残液）として得られ、かつこの色素成分の収率は96.7%であった。また、第2分離槽3の捕集物（抽残液）は、不快臭のない橙黄色色素623gが回収された。

第1表 (脱臭処理結果)

処理時間 (時間)	抽剤比 ^{*1} kg CO ₂ /kg 原料	抽出槽残溜物			第1分離槽捕集物 ^{*4}		
		重量(g)	色価 ^{*2}	官能テスト ^{*3}	重量(g)	色価 ^{*2}	官能テスト ^{*3}
0(原料)	0	1,000	95,000	×××××	-	-	-
2.0	14.8	988	96,000	×××××	11.6	7,000	×××××
4.0	29.6	974	97,300	×××△△	14.3	7,300	×××××
6.0	44.4	947	99,800	○○○○△	38.4	7,500	×××△△
8.0	59.2	919	105,500	○○○○○	27.5	7,700	△△○○○
10.0	74.0	889	108,800	○○○○○	19.8	8,000	○○○○○

第2表 (凝縮処理結果)

処理時間 (時間)	抽剤比 ^{*6} kg CO ₂ /kg 原料	抽出槽残溜物			第2分離槽捕集物 ^{*6}		
		重量(g) ^{*7}	色価 ^{*2}	官能テスト ^{*3}	重量(g)	色価 ^{*2}	官能テスト ^{*3}
0 ^{*5}	0	945	100,300	○○○○△	-	-	-
10	78.3	673	135,000	○○○○○	273	14,000	△△△○△
20	157	461	192,000	○○○○○	210	20,500	○○○○○
25	196	319	288,000	○○○○○	140	60,000	○○○○○

第1～2表において、

*1) 二酸化炭素とパブリカオレオレジンとの重量比。

*2) カラーバリュー法による色価。即ち、

① 試料の調整：サンプル0.2gを秤量し、アセトンで希釈し100mlとする。この1mlを分取し、更にアセトンで希釈し、100mlとする。

② 測定：吸光度セル(10mm×10mm×40mmH)に希釈試料を入れ、460nmでの吸光度を測定する。

③ 計算：色価＝吸光度×61,000／サンプル量(g)

*3) 官能テストは、5名のパネラーにより実施。

×；不快臭、△；臭、○；良臭を示す。

*4) 処理時間毎の捕集物。例えば第1表8時間処理の捕集物は、処理時間が8時間から10時間の間に捕集されたものである。

*5) 脱臭処理6時間終了後を0とした。

*6) 二酸化炭素と脱臭処理6時間終了後の抽残物重量との重量比。

*7) 原料(パブリカオレオレジン)1kgに対する値。

4. 図面の簡単な説明

第1～2図は、本発明の一実施態様であり、天然色素の脱臭／凝縮装置のフローシートである。

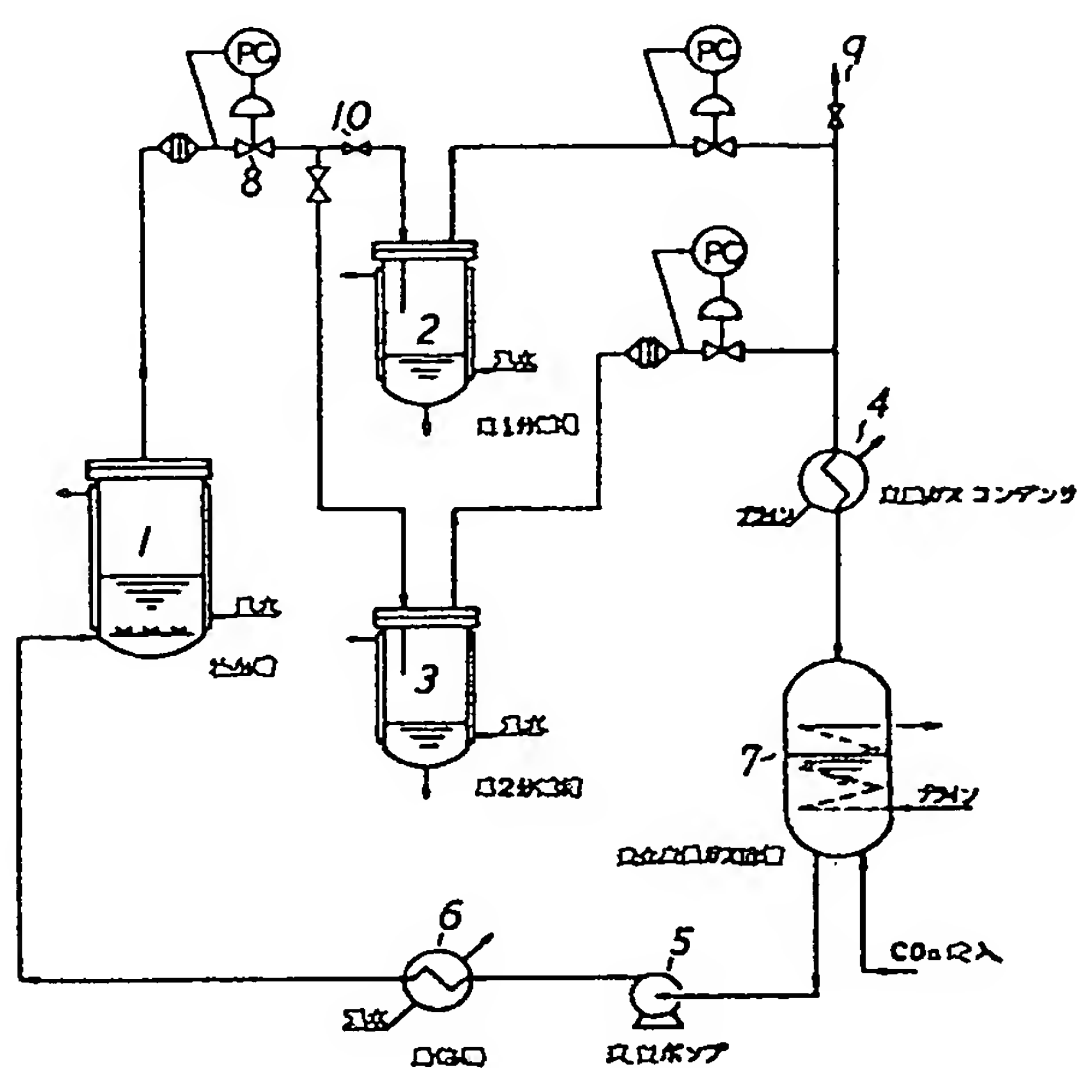
第1～2図において、1は抽出塔、2は第1分離槽、3は第2分離槽、4はコンデンサ、5は液炭ポンプ、6は過熱器、7は液炭貯槽、8は減圧弁、9は管である。

特許出願人 三菱化工機株式会社

同 安間香辛料株式会社

代理人 弁理士 白井重隆

第 1 図



第 2 図

